

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-071629

(43)Date of publication of application : 23.04.1985

(51)Int.Cl.

C08G 59/68
B29C 33/40
// B29C 39/26

(21)Application number : 58-178122

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 28.09.1983

(72)Inventor : HAYASE SHUJI
WADA HIROSUKE
ONISHI YASUNOBU

(54) MATERIAL FOR PHOTO-SETTING PLASTIC MOLD

(57)Abstract:

PURPOSE: The titled material that is composed of an epoxy resin, an aluminum compound and a silicon compound which forms silanol groups by light irradiation, thus forming a plastic mold with good flexibility and surface hardness with high storing stability at room temperature in dark places.

CONSTITUTION: The material is composed of (A) an epoxy resin such as bisphenol-A type, (B) an aluminum compound, preferably an organoaluminum compound such as aluminum trimethoxide, and (C) a silicon compound which forms silanol groups by light irradiation, preferably a silicon compound bearing peroxyasilane, o-nitrobenzyloxy and alpha-ketosilyl groups wherein the content of B is 0.1W5%; C, 1W10% based on component A by weight.

EFFECT: The removed resin and waste are reduced.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭60-71629

⑫ Int. Cl.¹ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和60年(1985)4月23日
C 08 G 59/68 6958-4J
B 29 C 33/40 7179-4F
// B 29 C 39/26 6670-4F 審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 光硬化性プラスチック鋳型用材料

⑮ 特 願 昭58-178122

⑯ 出 願 昭58(1983)9月28日

⑰ 発 明 者 早 瀬 修 二 川崎市幸区小向東芝町1 東京芝浦電気株式会社総合研究
所内
⑱ 発 明 者 和 田 裕 助 川崎市幸区小向東芝町1 東京芝浦電気株式会社総合研究
所内
⑲ 発 明 者 大 西 康 伸 川崎市幸区小向東芝町1 東京芝浦電気株式会社総合研究
所内
⑳ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 川崎市幸区堀川町72番地
㉑ 代 理 人 弁 理 士 則 近 憲 佑 外 1 名

明 細 書

1. 発明の名称

光硬化性プラスチック鋳型用材料

2. 特許請求の範囲

(1) エポキシ樹脂、アルミニウム化合物及び光照射によってシラキル基を生じるケイ素化合物とから成ることを特徴とする光硬化性プラスチック鋳型用材料。

(2) 該アルミニウム化合物が有機アルミニウム化合物である特許請求の範囲第1項記載の光硬化性プラスチック鋳型用材料。

(3) 該ケイ素化合物が、ペルオキシシラン基、O-ニトロベンジルオキシ基、ローケトシリル基のいずれかを有するケイ素化合物である特許請求の範囲第1項記載の光硬化性プラスチック鋳型用材料。

3. 発明の詳細な説明

[発明の技術分野]

本発明は新規な組成の光硬化性プラスチック鋳型用材料に関し、更に詳しくは、基材もしくは基

材に含浸又は塗布して活性光線下で硬化させるとき、得られた硬化物が基材となり、かつ可撓性及び表面硬さも良好なプラスチック鋳型となる光硬化性プラスチック鋳型用材料に関する。

[発明の技術的背景とその問題点]

近年、省エネルギー、作業性改善の観点から光で硬化させる樹脂が開発されてきている。これらの光硬化性樹脂は従来の主たる熱硬化性樹脂に比べて、溶剤を使用しないので大気汚染が抑制できる、エネルギー(熱)を節約できる、硬化時間が短縮できるなどの特徴を備えているので、これら諸要素を加味した総合的な経済性の点から優れた光硬化性樹脂として注目されている。

光硬化性樹脂の用途例としては、従来からの応用例も含め、プラスチック鋳型、プリントインキ、電子部品、印刷回路用の塗料、塗料増粘剤、コイルコーティング、床タイルのトップコート、接着仕上げ加工、パーティクルボード用充填剤及びその他木工、紙、皮革、プラスチック用塗料などがあげられる。

ところで、このような光硬化性樹脂には、主として、硬化速度が大きいこと（硬化時間が短いこと）、樹脂の基材への密着性が優れること、硬化した樹脂が可塑性に富みかつ表面硬さに優れていること、などの特性を有することが要求されている。

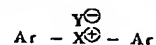
現在のところ、光硬化性樹脂としては、塗料関連を中心として樹脂中の官能基がアクリル基であるもの若しくはエポキシ樹脂自体を光分解型の触媒で硬化させるものが知られている。

前者に属するものとしては、一般にエポキシ反応不飽和ポリエステル樹脂、ポリエステルアクリレート樹脂若しくはポリエステルウレタンアクリレート樹脂があげられる。しかしながら、これらの樹脂は、硬化時の収縮が大きいのでその歪みによって基材との密着性が悪くなるという欠点を有し、更には、大気中の酸素に基づく重合遅延効果によって大気に接触する表面の硬化が十分に進行しないという不都合な事態を招く。

一方、後者に属するものはエポキシ樹脂自体を

特開昭60-71629 (2)

光分解型の触媒で硬化させるのであるが、このような触媒としては、次式：



（式中、Arはフェニル基を表わし、Xはロウ素原子、イオウ原子、シアノ基等を表わし、YはBF₄⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻、SbF₆⁻等を表わす。）

で示される錯体をあげることができる〔マクロモレキュールズ、第10巻、1307頁、1977年〔Macromolecules, 10, 1307(1977)〕；ジャーナル・オブ・ラジエーション・キエムイリング第5巻2頁、1978年〔Journal of Radiation Curing, 5, 2(1978)〕；ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス・ポリマー・ケミストリイ・エディション、第17巻、2877頁、1979年〔Journal of Polymer Science Polymer Chemistry Edition, 17, 2877(1979)〕；同上、第17巻、1047頁、1979年〔同上、17, 1047(1979)〕；ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス・ポリマー・レターズ・エディション、第17巻、759頁、1979年

〔Journal of Polymer Science Polymer Letters Edition, 17, 759(1979)〕；特開昭55-65219号公報；米国特許第4069054号明細書；英国特許第1516511号明細書；英国特許第1518141号明細書等参照〕

しかしながら、これらの触媒を用いてエポキシ樹脂を光硬化させた場合、良好な樹脂性能が得られる反面、該触媒は強酸であるため、例えば基材が金属であるときには該基材（金属）が腐蝕される虞れがあって不都合である。

また従来のプラスチック樹脂を感光硬化させるには凹凸画像の高さが高く、従って非画像部の除去する樹脂も少く、更に除去樹脂の洗浄や廃液処理も問題となっている。

〔発明の目的〕

本発明は、従来の光硬化性樹脂における上記したような欠点を解消し、しかも室温、暗所での貯蔵安定性にすぐれ、かつ除去樹脂や廃液処理の少ない、簡便に要求される程度のプラスチック樹脂のできる新規な光硬化性樹脂組成物の提供を

目的とする。

〔発明の概要〕

本発明は、エポキシ樹脂；アルミニウム化合物及び光照射によつてシラノール基を生ずるケイ素化合物とから成る樹脂を樹脂用材料として用いるものである。

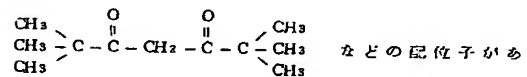
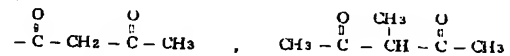
まず、本発明に用いるエポキシ樹脂としては、一官能性エポキシ化合物及び多官能性エポキシ化合物があげられる。一官能性エポキシ化合物としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ステレンオキシド、フェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル等があげられる。また、多官能性エポキシ化合物としては、特に限定されないが、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂；ビスフェノールF型エポキシ樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂；脂環式エポキシ樹脂；トリグリシジルイソシアネート、ヒダントインエポキシ等の含環状エポキシ樹脂；水溶性ビスフェノールA型エポキシ樹脂；プロピレングリコール-ジグリシジルエー

テル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル等の脂肪族系エポキシ樹脂；芳香族、脂肪族もしくは脂環式のカルボン酸とエピクロルヒドリンとの反応によって得られるエポキシ樹脂；スビロ環含有エポキシ樹脂；*o*-アリルフェノールノボラック化合物とエピクロルヒドリンとの反応生成物であるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；ビスフェノールAのそれぞれの水酸基の*o*-位にアリル基を有するジアリルビスフェノール化合物とエピクロルヒドリンとの反応生成物であるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂等があげられこれらから選ばれた1種もしくは2種以上のものを任意に使用することが出来る。

本発明樹脂組成物の第2の成分であるアルミニウム化合物としては、アルミニウム原子にアルコキシ基、フェノキシ基、アシルオキシ基、 β -ジケトナト基、*o*-カルボニルフェノラト基などが結合した有機アルミニウムの錯体化合物であることが好ましい。

ここで、アルコキシ基としては炭素数1~10の

特開昭60-71629(3)
ものが好ましく、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、ペントオキシなどがあげられ；フェノキシ基としては、フェノキシ基、*o*-メチルフェノキシ基、*o*-メトキシフェノキシ基、*p*-ニトロフェノキシ基、2,6-ジメチルフェノキシ基などがあげられ；アシルオキシ基としてはアセタト、プロピオナト、イソプロピオナト、ブチラト、ステアラト、エチルアセトアセタト、プロピルアセトアセタト、ブチルアセトアセタト、ジエチルマラト、ジビバロイルメタナトなどの配位子があげられ； β -ジケトナト基としては、例えば、アセチルアセトナト、トリフルオロアセチルアセトナト、ヘキサフルオロアセチルアセトナト、

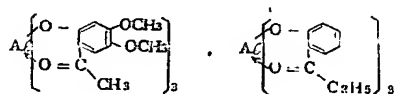
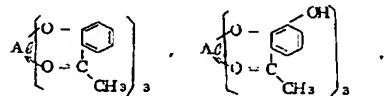
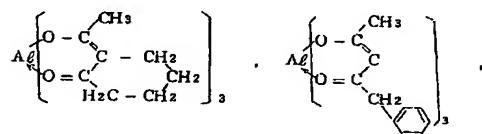
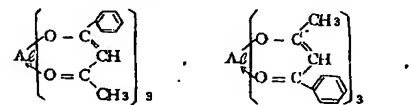
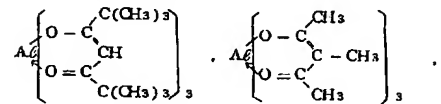


などの配位子がある；*o*-カルボニルフェノラト基としては、

例えば、サリチルアルデヒドがあげられる。

このようなアルミニウム化合物の具体例としては、トリスメトキシアルミニウム、トリスエトキシアルミニウム、トリスイソプロポキシアルミニウム、トリスフェノキシアルミニウム、トリンパラメチルフェノキシアルミニウム、イソプロポキシジエトキシアルミニウム、トリスブトキシアルミニウム、トリスアセトキシアルミニウム、トリスステアラトアルミニウム、トリスブチラトアルミニウム、トリスプロピオナトアルミニウム、トリスイソプロピオナトアルミニウム、トリスアセチルアセトナトアルミニウム、トリスヘキサフルオロアセチルアセトナトアルミニウム、トリスヘキサフルオロアセチルアセトナトアルミニウム、トリスエチルアセトアセタトアルミニウム、トリスサリチルアルデヒドアルミニウム、トリスジエチルマラトアルミニウム、トリスプロピルアセトアセタトアルミニウム、トリスブチルアセトアセタトアルミニウム、トリスジビバロイルメタナトアルミニウム、ジアセチルアセトナトジビバロ

イルメタナトアルミニウム

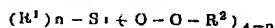


などがあげられる。

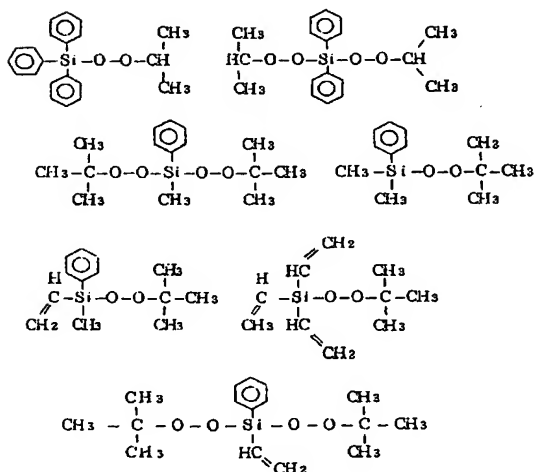
これらのアルミニウム化合物は、1種もしくは2種以上の混合系で用いてもよく、その添加配合量は、エポキシ樹脂に対し重量比で、0.001～10重、好ましくは0.1～5重の範囲である。配合量が0.001重以下に満たない場合には、十分な硬化特性が得られず、また、10重以上を越えると、コスト高や密着性の低下の原因となる。

本発明の塗料組成物は光照射によってシラノール基を生ずるケイ素化合物を第3の成分として含むことを特徴とする。このようなケイ素化合物としては、ペルオキシシラン基、*o*-ニトロベンジルオキシ基、*o*-ケトシリル基のいずれかを有するケイ素化合物であることが好ましい。

これらケイ素化合物のうち、ペルオキシシラン基を有するものは次式：



(式中、 R^1, R^2 は同一であっても異なってもよく、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～5のアルキル基若しくはアリール基を表わし、 n は0～3の整数を表わす。)



で示される化合物等があげられる。

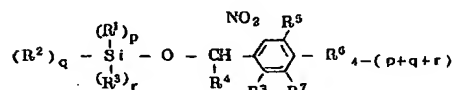
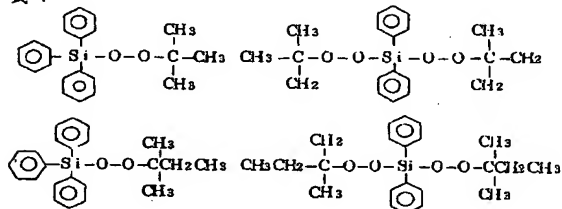
また、*o*-ニトロベンジルオキシ基を有するものは、次式：

特開昭60-71629(4)

で示される化合物である。

上記式中、炭素数1～5のアルキル基としては例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、1-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、メトキシ基、エトキシ基、クロルメチル基が挙げられ、アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、ベンジル基が挙げられ、炭素数1～5のアルキル基及びアリール基は、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メトキシ基等の置換基を有していてもよい。

このようなケイ素化合物の具体例としては、次式：

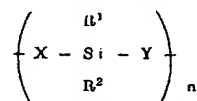


(式中、 R^1, R^2, R^3 は同一であっても異なってもよく、それぞれ、水素原子；ハロゲン原子；ビニル基；アリール基；炭素数1～10の非置換若しくは置換アルキル基；炭素数1～10のアルコキシ基；非置換若しくは置換アリール基；アリールオキシ基；シロキシ基を表わし、 R^4 は水素原子；炭素数1～10の非置換若しくは置換アルキル基；フェニル基；置換フェニル基を表わし、 R^5, R^6, R^7, R^8 は同一であっても異なってもよく、それぞれ、水素原子；ニトロ基；シアノ基；ヒドロキシ基；メルカプト基；ハロゲン原子；アセチル基；アリール基；炭素数1～5のアルキル基；炭素数1～5のアルコキシ基；非置換若しくは置換アリール基；アリールオキシ基を表わし、 p, q, r は0 ≤ p, q, r ≤ 3、1 ≤ $p + q + r$ ≤ 3の条件を満たす整数を表わす。)

で示される化合物である。

炭素数1~10の非置換若しくは置換アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、クロロメチル基、クロロエチル基、フルオロメチル基、シアノメチル基などがあげられ、炭素数1~10のアルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、n-ブトキシ基などがあげられる。非置換若しくは置換アリール基としては、フェニル基、p-メトキシフェニル基、p-クロロフェニル基、p-トリフルオロメチルフェニル基などがあげられ、アリールオキシ基としてはフェノキシ基などがあげられる。

また、ケイ素化合物としては、o-ニトロベンジルオキシシリル基を末端基とし、三鎖が次式：



(式中、nは0又は1以上の整数を表わし、R¹及びR²は前記と同様の意味を有し；X、Yは同一でも異なってもよく、各々、炭素原子、

特開昭60-71629(5)

アルケレン基、アリール基等を入れ替える。)

で示される基から成る化合物であってもよい。

本発明に用いる、ケイ素原子に直接結合した非置換若しくは置換o-ニトロベンジルオキシ基を有するケイ素化合物の具体例としては、

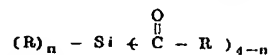
トリメチル(o-ニトロベンジルオキシ)シラン、
ジメチルフェニル(o-ニトロベンジルオキシ)シラン、
ジフェニルメチル(o-ニトロベンジルオキシ)シラン、
トリフェニル(o-ニトロベンジルオキシ)シラン、
ビニルメチルフェニル(o-ニトロベンジルオキシ)シラン、
i-ブチルメチルフェニル(o-ニトロベンジルオキシ)シラン、
トリエチル(o-ニトロベンジルオキシ)シラン、
トリ(2-クロロエチル)-o-ニトロベンジルオキシシラン、
トリ(p-トリフルオロメチルフェニル)-o-ニトロベンジルオキシシラン、
トリメチル(α-(o-ニトロフェニル)-o-ニトロベンジルオキシ)シラン、
ジメチルフェニル(α-(o-ニトロフェニル)-o-ニトロベンジルオキシ)シラン、
メチルフェニルジ(α-(o-ニトロフェニル)-o-ニトロベンジルオキシ)シラン、
トリフェニル(α-エチル-o-ニトロベンジルオキシ)シラン、
トリメチル(3-メチル-2-ニトロベンジルオキシ)シラン、

ジメチルフェニル(3,4,5-トリメトキシ-2-ニトロベンジルオキシ)シラン、
トリフェニル(4,5,6-トリメトキシ-2-ニトロベンジルオキシ)シラン、
ジフェニルメチル(5-メチル-4-メトキシ-2-ニトロベンジルオキシ)シラン、
トリフェニル(4,5-ジメチル-2-ニトロベンジルオキシ)シラン、
ビニルメチルフェニル(4,5-ジクロロ-2-ニトロベンジルオキシ)シラン、
トリフェニル(2,6-ジニトロベンジルオキシ)シラン、
ジフェニルメチル(2,4-ジニトロベンジルオキシ)シラン、
トリフェニル(3-メトキシ-2-ニトロベンジルオキシ)シラン、
ビニルメチルフェニル(3,4-ジメトキシ-2-ニトロベンジルオキシ)シラン、
ジメチルジ(o-ニトロベンジルオキシ)シラン、
メチルフェニルジ(o-ニトロベンジルオキシ)シラン、
ビニルフェニルジ(o-ニトロベンジルオキシ)シラン、
i-ブチルフェニルジ(o-ニトロベンジルオキシ)シラン、
ジエチルジ(o-ニトロベンジルオキシ)シラン、
2-クロロエチルフェニルジ(o-ニトロベンジルオキシ)シラン、
ジフェニルジ(o-ニトロベンジルオキシ)シラン、
ジフェニルジ(3-メトキシ-2-ニトロベンジルオキシ)シラン、
ジフェニルジ(3,4-ジメトキシ-2-ニトロベンジルオキシ)シラン、

ジフェニルジ(2,6-ジニトロベンジルオキシ)シラン、
ジフェニルジ(2,4-ジニトロベンジルオキシ)シラン、
メチルトリ(o-ニトロベンジルオキシ)シラン、
フェニルトリ(o-ニトロベンジルオキシ)シラン、
p-ビス(o-ニトロベンジルオキシジメチルシリル)ベンゼン1,1,3,3-テトラフェニル-1,3-ジ(o-ニトロベンジルオキシ)シロキサン、
1,1,3,3,5,5-ヘキサフェニル-1,5-ジ(o-ニトロベンジルオキシ)シロキサン、

及びSiCl₄含有シリコーン樹脂とo-ニトロベンジルアルコールとの反応により生成するケイ素化合物等があげられる。

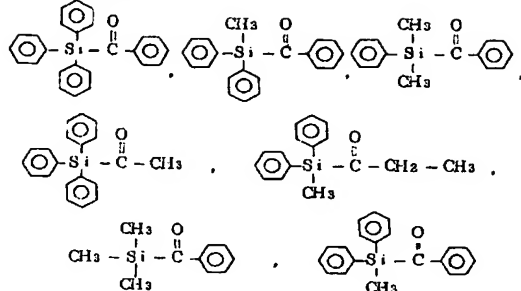
最後に、α-ケトシリル基を有するものは、次式：



(式中、nは0,1,2,3の数を表わし；Rは炭素数1~10のアルキル基、ビニル基、アリール基、アリール基などの炭化水素基、アリールオキシ基、炭素数1~10のアルコキシ基を置き、これらはハロゲン原子、NO₂、CN、-OCH₃などの置換基を分子内に有していてもよい。)

で示される化合物である。

具体的には、



などの化合物をあげることができる。

これらのケイ素化合物の添加配合量は、エポキシ樹脂に対し、0.1～20重量部、好ましくは1～10重量部の範囲である。配合量が0.1重量部に満たない場合には、十分な硬化特性が得られず、また、20重量部を超えて用いることは可能であるが、コスト高や融媒成分の分解生成物が問題になる場合があるので好ましくない。

本発明の材料は上記三成分を必須成分とするが

ブ、カーボンアークランプ、メタルハロゲンランプ、キセノン水銀ランプ、キセノンランプ、水銀放電管、タンダステンランプ、ハロゲンランプ、ナトリウム放電管、ネオン放電管、アルゴン放電管、He-Neレーザー、Arイオンレーザー、N₂レーザー、Cdイオンレーザー、He-Cdレーザー、色素レーザー等があげられ、これらから成る群より選ばれた1種もしくは2種以上のものが適宜使用される。光硬化後アフターキュアは、エポキシ樹脂の組成および融媒の種類によって異なるが、通常50～200℃、好ましくは0～180℃にて、通常1～10時間、好ましくは2～5時間行なう。

〔発明の実施例〕

実施例1.

エポキシ樹脂としては、セロキサイド2021(商品名、ダイセル社製、脂環式、エポキシ当量145)50部、エビコート828(商品名、シエル化学社製、ビスフェノールA型、エポキシ当量190～210)50部、アルミニウム化合物としてトリメタメチルフェノキシアルミニウム(TPMFA)0.5部、有

特開昭60-71629(6)

上記成分の外に、通常樹脂組成物として用いられる顔料若しくはフィラー等の添加物を添加することもできる。

本発明の樹脂組成物は上記した三成分、更に必要に応じて顔料等を所定量配合することによって容易に調製することができる。

本発明の樹脂組成物は、基材に塗布後、常日光硬化、加熱光硬化、光硬化後のアフターキュアなどの方法によって硬化し実用に供することができる。このとき、照射する光の波長は、樹脂組成物の組成によって異なるが、通常180～700nmである。とりわけ、紫外線の照射は効果的である。光照射時間は、エポキシ樹脂の組成、融媒の種類、光源などによって異なるが、通常1～180分、好ましくは1～60分である。加熱光硬化する場合の加熱温度は、エポキシ樹脂の組成および融媒の種類によって異なるが、通常20～200℃、好ましくは60～100℃である。光源としては、通常、光硬化用に使用されているものであればいかなるものでもよく、例えば、低圧水銀ランプ、高圧水銀ラン

模ケイ素化合物としてはトリフェニルシリルクトン20部、フィラーとしてシリカを50部添加して、本発明の樹脂組成物を調製した。該樹脂組成物を元型となる石灰質で作った彫刻に約20μmの厚さに塗布した。ついで、これらを50w/cmの空冷水銀ランプ20本がはりついたタマゴ型ドームの中に約2分間入れて、水銀ランプにより暴露した所、精細な部分をも正確に写しとった彫刻鋳型ができ上がった。該薄層彫刻鋳型を粘度で固めて精製後、内部の石灰質部分を水洗により除去し、精製な彫刻鋳型を作りあげた。

実施例2.

エポキシ樹脂としては、E R L 4221(商品名、UCC社製、脂環式、エポキシ当量145)50部、エビコート828(商品名、シエル化学社製、ビスフェノールA型、エポキシ当量190～210)50部、アルミニウム化合物として、トリメタメチルアセトアルミニウム(TMAA)0.5部、有機ケイ素化合物としてはジフェニル(オ-ニトロベンジルオキシ)シラン20部、フィラーとして炭酸カ

ルシウム50部を加え、本発明の樹脂組成物を調製した。これら樹脂組成物を、洗浄処理した青銅製のレリーフの上に常法により塗布した。ついで、これらを80w/cm²の空冷水銀ランプ3本がコンベア面から15cmの高さに配設された光源の中に3分間暴露し、次いで実施例1と同様に補強後精細なレリーフを写しとったエポキシ製鋳型が簡単、迅速に出来あがった。

実施例3.

実施例1と同様に調製した樹脂材料を平板に約30μの厚みで塗布し、高精細、V-LSI用マスクをかけて、実施例1と同様に硬化させた後、未硬化部分を、アセトン／トリクレン混合溶媒により洗浄、除去し、実施例1と同様に補強した所、V-LSI用プラスチック鋳型ができあがった。

代理人 弁理士 則 近 藤 佑
(ほか1名)

特開昭60-71629(7)